

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Jc868 U S PTO  
10/084336  
02/26/02

HS  
03/06/03

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

101 09 484.1

Anmeldetag:

28. Februar 2001

Anmelder/Inhaber:

Degussa AG, Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Oberflächenmodifizierte, dotierte, pyrogen  
hergestellte Oxide

IPC:

C 09 C, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Dezember 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident  
Im Auftrag

Hoiß

**Oberflächenmodifizierte, dotierte, pyrogen  
hergestellte Oxide**

Die Erfindung betrifft oberflächenmodifizierte, dotierte, pyrogen hergestellte Oxide, ein Verfahren zu ihrer  
5 Herstellung sowie ihre Verwendung.

Gegenstand der Erfindung sind oberflächenmodifizierte, mittels Aerosol dotierte, pyrogen hergestellte Oxide. Insbesondere sind Gegenstand der Erfindung mittels Aerosol dotierte, pyrogen hergestellte Oxide, die  
10 oberflächenmodifiziert sind.

Die Oberflächenmodifizierung kann mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen erfolgen:

- a) Organosilane des Types  $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$  und  $(RO)_3Si(C_nH_{2n-1})$   
15 R = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
n = 1 - 20
- b) Organosilane des Types  $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$  und  $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$   
20 R = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
R' = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-  
25 R' = Cycloalkyl  
n = 1 - 20  
x+y = 3  
x = 1,2  
y = 1,2
- 30 c) Halogenorganosilane des Types  $X_3Si(C_nH_{2n+1})$  und  $X_3Si(C_nH_{2n-1})$   
X = Cl, Br  
n = 1 - 20
- d) Halogenorganosilane des Types  $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$  und  $X_2(R')Si(C_nH_{2n-1})$   
35 X = Cl, Br  
R' = Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, Butyl-

$R' = \text{Cycloalkyl}$   
 $n = 1 - 20$

e) Halogenorganosilane des Types  $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$  und  
 $X(R')_2Si(C_nH_{2n-1})$

5       $X = \text{Cl, Br}$   
 $R' = \text{Alkyl, wie zum Beispiel Methyl-, Ethyl-,}$   
 $R' = \text{Cycloalkyl}$   
 $n = \text{Propyl-, i-Propyl-, Butyl-}$   
 $n = 1 - 20$

10     f) Organosilane des Types  $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$

$R = \text{Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-}$   
 $m = 0,1 - 20$

15      $R' = \text{Methyl-, Aryl (zum Beispiel } -C_6H_5, \text{ substituierte}$   
 $\text{Phenylreste)}$

$-C_4F_9, OCF_2-CHF-CF_3, -C_6F_{13}, -O-CF_2-CHF_2$   
 $-NH_2, -N_3, -SCN, -CH=CH_2, -NH-CH_2-CH_2-NH_2,$   
 $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$   
 $-OOC(CH_3)C = CH_2$

20      $-OCH_2-CH(O)CH_2$   
 $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$

$-NH-COO-CH_3, -NH-COO-CH_2-CH_3, -NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$   
 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

$-SH$

25      $-NR'R''R''' (R' = \text{Alkyl, Aryl; R'' = H,}$   
 $\text{Alkyl, Aryl; R''' = H, Alkyl, Aryl, Benzyl,}$   
 $C_2H_4NR'''' R''''' mit R''''' = A, Alkyl und$   
 $R''''' = H, Alkyl)$

g) Organosilane des Typs  $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$

30      $R'' = \text{Alkyl} \quad x+y = 2$   
 $= \text{Cycloalkyl} \quad x = 1,2$

$y = 1,2$   
 $m = 0,1 \text{ bis } 20$

$R' = \text{Methyl-, Aryl (zum Beispiel } -C_6H_5, \text{ substituierte}$   
 $\text{Phenylreste)}$

35      $-C_4F_9, -OCF_2-CHF-CF_3, -C_6F_{13}, -O-CF_2-CHF_2$   
 $-NH_2, -N_3, -SCN, -CH=CH_2, -NH-CH_2-CH_2-NH_2,$   
 $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$   
 $-OOC(CH_3)C = CH_2$

40      $-OCH_2-CH(O)CH_2$   
 $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$

$-NH-COO-CH_3, -NH-COO-CH_2-CH_3, -NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$

$-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

$-SH - NR'R''R''' (R' = \text{Alkyl, Aryl; R'' = H,}$

Alkyl, Aryl; R''' = H, Alkyl, Aryl, Benzyl,  
 $C_2H_4NR''''$  mit R'''' = A, Alkyl und  
R''''' = H, Alkyl)

h) Halogenorganosilane des Types  $X_3Si(CH_2)_m-R'$

5      X = Cl, Br  
m = 0,1 - 20  
R' = Methyl-, Aryl (zum Beispiel  $-C_6H_5$ , substituierte  
Phenylreste)  
 $-C_4F_9$ ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$ ,  $-C_6F_{13}$ ,  $-O-CF_2-CHF_2$   
10      $-NH_2$ ,  $-N_3$ ,  $-SCN$ ,  $-CH=CH_2$ ,  
 $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$   
 $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$   
 $-OOC(CH_3)C=CH_2$   
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$   
 $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$   
 $-NH-COO-CH_3$ ,  $-NH-COO-CH_2-CH_3$ ,  $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$   
 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$   
 $-SH$

i) Halogenorganosilane des Types  $(R)X_2Si(CH_2)_m-R'$

20     X = Cl, Br  
R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-  
m = 0,1 - 20  
R' = Methyl-, Aryl (z.B.  $-C_6H_5$ , substituierte  
Phenylreste)  
 $-C_4F_9$ ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$ ,  $-C_6F_{13}$ ,  $-O-CF_2-CHF_2$   
 $-NH_2$ ,  $-N_3$ ,  $-SCN$ ,  $-CH=CH_2$ ,  $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ ,  
 $-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$   
 $-OOC(CH_3)C=CH_2$   
 $-OCH_2-CH(O)CH_2$   
 $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$   
 $-NH-COO-CH_3$ ,  $-NH-COO-CH_2-CH_3$ ,  $-NH-(CH_2)_3Si(OR)_3$ ,  
wobei R = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- sein  
kann  
 $-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$ , wobei R = Methyl-, Ethyl-,  
35     Propyl-, Butyl- sein kann  
 $-SH$

(j) Halogenorganosilane des Types  $(R)_2X Si(CH_2)_m-R'$

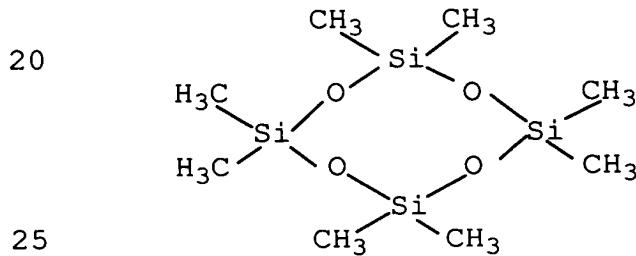
40     X = Cl, Br  
R = Alkyl  
m = 0,1 - 20  
R' = Methyl-, Aryl (z.B.  $-C_6H_5$ , substituierte  
Phenylreste)  
 $-C_4F_9$ ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$ ,  $-C_6F_{13}$ ,  $-O-CF_2-CHF_2$

-NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
 -OOC(CH<sub>3</sub>)C=CH<sub>2</sub>  
 -OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>  
 5 -NH-CO-N-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>  
 -NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 -S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 -SH

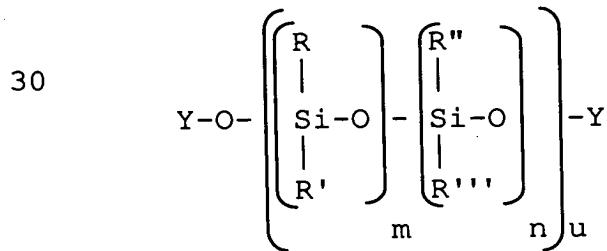
(k) Silazane des Types R'R<sub>2</sub>Si-N-SiR<sub>2</sub>R'

R = Alkyl  
 R' = Alkyl, Vinyl

15 (l) Cyclische Polysiloxane des Types D 3, D 4, D 5, wobei unter D 3, D 4 und D 5 cyclische Polysiloxane mit 3,4 oder 5 Einheiten des Typs -O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- verstanden wird.  
 Z.B. Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4



## (m) Polysiloxane beziehungsweise Silikonöle des Types



m = 0, 1, 2, 3, ... ∞

n = 0, 1, 2, 3, ... ∞

u = 0, 1, 2, 3, ... ∞

Y=CH<sub>3</sub>, H, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> n=1-20

Y=Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H

Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)

Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>) n=1-20

R = Alkyl, wie C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, H

R' = Alkyl, wie C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NH<sub>2</sub>, H

R'' = Alkyl, wie C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie

Phenyl- und substituierte Phenylreste,  $(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$ , H R''' = Alkyl, wie  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ , wobei n = 1 bis 20 ist, Aryl, wie Phenyl- und substituierte Phenylreste,  $(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$ , H

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur  
5 Herstellung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten  
dotierten pyrogen hergestellten Oxide, welches dadurch  
gekennzeichnet ist, daß man die dotierten pyrogen  
hergestellten Oxide in einem geeigneten Mischgefäß vorlegt,  
unter intensivem Mischen die Oxide gegebenenfalls zunächst  
10 mit Wasser und/oder Säure anschließend mit dem  
Oberflächenmodifizierungsreagenz oder dem Gemisch von  
mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, 15  
bis 30 Minuten nachmischt und anschließend bei einer  
Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis  
15 6 Stunden tempert.

Das eingesetzte Wasser kann mit einer Säure, zum Beispiel  
Salzsäure, bis zu einem pH-Wert von 7 bis 1 angesäuert  
sein. Das eingesetzte Oberflächenmodifizierungsreagenz kann  
in einem geeigneten Lösungsmittel, wie zum Beispiel  
20 Ethanol, gelöst sein. Das Mischen und/oder die Temperung  
kann in einer Schutzgasatmosphäre, wie zum Beispiel  
Stickstoff, durchgeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur  
Herstellung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten  
25 dotierten pyrogen hergestellten Oxide, welches dadurch  
gekennzeichnet ist, daß man unter Sauerstoffausschluß  
möglichst homogen mit Organohalogensilanen vermischt, das  
Gemisch zusammen mit geringen Wasserdampfmengen und  
gegebenenfalls zusammen mit einem Inertgas im  
30 kontinuierlich ablaufenden Gleichstromverfahren in einem  
als aufrecht stehenden, rohrförmigen Ofen ausgebildeten  
Behandlungsraum auf Temperaturen von 200 bis 800 °C,  
vorzugsweise 400 bis 600 °C, erhitzt, die festen und  
gasförmigen Reaktionsprodukte voneinander trennt, die  
35 festen Produkte gegebenenfalls nachentsäuert und trocknet.

Die mittels Aerosol dotierten, pyrogen hergestellten Oxide können dotierte, pyrogen hergestellte Oxide von Metallen und/oder Metalloiden sein, wobei die Basiskomponente pyrogen, mittels Flammenhydrolyse hergestellte Oxide von 5 Metallen und/oder Metalloiden sind, die mit mindestens einer Dotierungskomponente von 0,00001 bis 20 Gew.-% dotiert sind, die Dotierungsmenge vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10.000 ppm liegen kann, und die Dotierungskomponente ein Metalloid und/oder Metall oder ein 10 Metalloidsalz und/oder Metallsalz oder ein Oxid eines Metalls und/oder Metalloide ist, und die BET-Oberfläche der dotierten Oxide zwischen 5 und 600 m<sup>2</sup>/g liegt.

Sie können hergestellt werden, indem man in eine Flamme, wie sie zur Herstellung von pyrogenen Oxiden mittels 15 Flammenhydrolyse in bekannter Weise benutzt wird, ein Aerosol einspeist, dieses Aerosol vor der Reaktion mit dem Gasgemisch der Flammenoxidation beziehungsweise Flammenhydrolyse homogen mischt, das Aerosol-Gasgemisch in einer Flamme abreagieren lässt und die entstandenen 20 dotierten pyrogen hergestellten Oxide in bekannter Weise vom Gasstrom abtrennt, wobei als Ausgangsprodukt des Aerosols eine Salzlösung oder Suspension, die die Komponente der zu dotierenden Substanz, die ein Metallsalz oder Metalloidsalz oder Mischungen von beiden oder eine 25 Suspension einer unlöslichen Metall- oder Metalloidverbindung sein kann, enthält, dient, wobei das Aerosol durch Vernebelung mittels einer Zweistoffdüse oder durch einen Aerosolgenerator vorzugsweise nach der Ultraschallmethode oder durch eine andere Art der 30 Aerosolerzeugung hergestellt wird.

Das Aerosol kann in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung mittels einer Vorrichtung, wie sie in der Figur 1 dargestellt ist, zugeführt werden. Dabei können für die Gas- und Aerosol-Zufuhr auch die Leitungen vertauscht sein.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann man das Aerosol mittels einer Ringdüse, die in einem beliebigen Winkel vorzugsweise senkrecht, zum Hauptgasstrom angeordnet ist, zugeführt werden.

5 Als Basiskomponente können die Metalloide/Metalle Aluminium, Niob, Titan, Wolfram, Zirkon, Germanium, Bor und/oder Silicium eingesetzt werden.

Als Dotierkomponente können Metalle und/oder Metalloide und deren Verbindungen, soweit sie in einer flüssigen Lösung

10 löslich oder suspendierbar sind, eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform können Verbindungen von Übergangsmetallen und/oder Edelmetallen eingesetzt werden.

Beispielsweise können Cer- und Kaliumsalze als Dotierungskomponenten eingesetzt werden.

15 Das Verfahren der Flammenhydrolyse zur Herstellung von pyrogenen Oxiden ist aus Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 21, Seite 464 bekannt.

Durch die feine Verteilung der Dotierungskomponente im Aerosol, sowie die hohen Temperaturen (1.000 bis 2.400 °C)

20 bei der anschließenden Flammenhydrolyse, bei der die Dotierungskomponenten unter Umständen weiter zerkleinert und/oder aufgeschmolzen werden, liegt das Dotierungsmedium während der Genese des pyrogenen Oxids feinverteilt in der Gasphase vor, so dass ein homogener Einbau der

25 Dotierungskomponente in das pyogene hergestellte Oxid möglich ist. Durch geeignete Wahl der Ausgangssalze und die Art der Prozeßführung ist aber auch die Erzielung einer in homogenen Verteilung möglich.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, alle 30 bekannten pyrogen hergestellten Oxide (zum Beispiel  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) mit anderen Metall- oder Metalloxiden oder deren Mischungen zu dotieren.

Durch die Wahl geeigneter Dotierungskomponenten kann man die Aggregat- beziehungsweise Agglomeratstruktur des pyrogenen Oxids beeinflussen.

Weiterhin kann man den pH-Wert des pyrogenen Oxids  
5 beeinflussen.

Katalytisch aktive Substanzen (zum Beispiel Cer oder Edelmetalle), die als Dotierungskomponente eingesetzt werden, können - wenn gewünscht - nahezu homogen in dem pyrogenen hergestellten Oxid verteilt werden.

10 Auch die Phasenumwandlung bei pyrogen hergestellten Oxiden, beispielsweise von Rutil zu Anatas im pyrogen hergestellten Titanoxid, kann durch Dotierung beeinflusst werden.

In einer Ausführungsform der Erfindung kann eine mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierte pyrogen hergestellte  
15 Kieselsäure eingesetzt werden, bei der die Basiskomponente eine pyrogen nach Art der Flammenoxidation oder bevorzugt, der Flammenhydrolyse, hergestellte Kieselsäure ist, die mit einer Dotierungskomponente von  $1 \times 10^{-4}$  und bis 20 Gew. % dotiert ist, wobei die Dotierungsmenge vorzugsweise im  
20 Bereich von 1 bis 10.000 ppm liegt und die Dotierungskomponente ein Salz oder eine Salzmischung des Aluminiums oder eine Suspension einer Aluminiumverbindung oder metallischen Aluminiums oder Mischungen davon ist, wobei die BET-Oberfläche des dotierten Oxides zwischen 5  
25 und 600  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt im Bereich zwischen 40 und 100  $\text{m}^2/\text{g}$ , liegt.

Die Kieselsäure kann eine DBP-Zahl von unter 100g/100g aufweisen.

30 Die mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierten pyrogen hergestellten Kieselsäuren kann hergestellt werden, indem man in eine Flamme, wie sie zur pyrogenen Herstellung von Kieselsäuren nach der Art der Flammenoxidation oder bevorzugt der Flammenhydrolyse benutzt wird, ein Aerosol

einspeist, das Aerosol vor der Reaktion mit dem Gasgemisch der Flammenoxidation beziehungsweise Flammenhydrolyse homogen mischt, dann das Aerosol-Gasgemisch in der Flamme abreagieren lässt und die entstandenen mit Aluminiumoxid 5 dotierten pyrogen hergestellten Kieselsäuren in bekannter Weise vom Gasstrom abtrennt, wobei zur Herstellung des Aerosols eine wässrige Lösung dient, die Salze oder Salzmischungen des Aluminiums oder das Metall selbst in gelöster oder suspendierter Form oder Mischungen davon 10 enthält, wobei das Aerosol durch Vernebelung mittels einer Zweistoffdüse oder durch eine andere Art der Aerosolherstellung, vorzugsweise durch einen Aerosolgenerator nach der Ultraschallvernebelung, hergestellt wird.

15 Als Salze können beispielsweise eingesetzt werden:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen oberflächenmodifizierten dotierten pyrogen hergestellten Oxide als 20

- Verbesserung der Oberflächengüte in Beschichtungssystemen
- Verstärkerfüllstoff in Silikonkautschuk, Gummi und Harzen
- Ladungsstabilisator und Rieselhilfsmittel in Tonerpulver
- Rieselhilfsmittel (free-flow-agent)
- Antiblockingmittel, zum Beispiel in Folien

25

- UV-Blocker, zum Beispiel in Kosmetika
- Verdickungsmittel, zum Beispiel in Lacken und anderen Beschichtungssystemen
- Verdickungsmittel, zum Beispiel in Harzen wie Polyester

Durch die Oberflächenmodifizierung lassen sich die 30 erfindungsgemäßen Produkte schneller und in höherer Konzentration in organische Systeme wie zum Beispiel Polyesterharz einarbeiten.

**Beispiele**

Die Brenneranordnung, die in den Beispielen 1 bis 3 verwendet wird, ist in Figur 1 schematisch dargestellt.

Gemäß Figur 1 ist das Kernstück der Apparatur der Brenner 1  
5 bekannter Bauart wie er zur Herstellung von pyrogenen  
Oxiden üblicherweise verwendet wird.

Der Brenner 1 besteht aus dem Zentralrohr 2, das in die  
Düse 3, aus welcher der Hauptgasstrom in den Brennerraum  
strömt und dort abbrennt, mündet. Die innere Düse ist von  
10 der weiteren Ringdüse 4 (Manteldüse), aus der zur  
Vermeidung von Anbackungen Ring- oder Sekundär- Wasserstoff  
ausströmt, umgeben.

In dem Zentralrohr befindet sich das Axialrohr 5, das  
einige Zentimeter vor der Düse 3 des Zentralrohrs 2 endet.  
15 In das Axialrohr 5 wird das Aerosol eingespeist, wobei auf  
der letzten Strecke des Zentralrohres 2 der Aerosol-  
Gasstrom des Axialrohres 5 mit dem Gasstrom des  
Zentralrohres 2 homogen gemischt wird.

Das Aerosol wird in dem Aerosol-Generator 6  
20 (Ultraschallvernebler) erzeugt. Als Aerosoledukt wird eine  
wässrige Salzlösung, die das zu dotierende Metall oder  
Metalloid als Salz in gelöster oder  
dispersierter/suspendierter Form enthält, verwendet.

Das von dem Aerosol-Generator 6 erzeugte Aerosol wird  
25 mittels eines Traggasstromes durch die Heizzone 7, wo das  
Wasser verdampft und in der Gasphase kleine Salzkristalle  
in feinverteilter Form zurückbleiben, geleitet.

Beispiel 1 (Dotierung mit Cer)

Es werden 4,44 kg/h  $\text{SiCl}_4$  bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners eingeführt. In das Zentralrohr werden zusätzlich 3  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Primär-Wasserstoff und 8,0  $\text{Nm}^3/\text{h}$

5 Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der inneren Düse des Brenners und brennt in den Brennerraum und das sich daran anschließende wassergekühlte Flammrohr.

In die Manteldüse, die die Zentraldüse umgibt, werden zur Vermeidung von Anbackungen an den Düsen 0,5  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Mantel- 10 oder Sekundär- Wasserstoff eingespeist.

In den Brennerraum werden zusätzlich 12  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Sekundär- Luft eingespeist.

Aus dem Axialrohr strömt das Aerosol in das Zentralrohr.

Das Aerosol ist ein Cersalz-Aerosol, welches durch

15 Ultraschallvernebelung einer 5 % wäßrigen Cer(III)-Chlorid- Lösung in dem Aerosol-Generator in einer Menge von 210 g/h erzeugt wird.

Das Cersalz-Aerosol wird mit Hilfe des Traggases von 0,5  $\text{Nm}^3/\text{h}$  Luft durch eine beheizte Leitung geführt, wobei das 20 Aerosol bei Temperaturen um ca. 180 °C in ein Gas und ein Salzkristall-Aerosol übergeht.

Am Brennermund beträgt die Temperatur des Gasgemisches (SiCl<sub>4</sub>-Luft-Wasserstoff, Aerosol) 180 °C.

25 Die Reaktionsgase und die entstandene mit Cer dotierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure werden durch Anlegen eines Unterdrucks durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Gasstrom abgetrennt.

30 Die dotierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft die anhaftenden Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der dotierten, pyrogen hergestellten Kieselsäure beträgt 143 m<sup>2</sup>/g.

Die Herstellparameter sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

5 Weitere analytische Daten der erhaltenen pyrogenen Kieselsäure sind in der Tabelle 2 angegeben.

Beispiel 2 (Dotierung mit Cer)

Es werden 4,44 kg/h SiCl<sub>4</sub> bei ca. 130 °C verdampft und in das Zentralrohr des Brenners eingeführt. In das Zentralrohr werden zusätzlich 3 Nm<sup>3</sup>/h Primär-Wasserstoff und 8,7 Nm<sup>3</sup>/h 10 Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der inneren Düse des Brenners und brennt in den Brennerraum und das sich daran anschließende wassergekühlte Flammrohr. In die die Zentraldüse umgebende Manteldüse werden zur 15 Vermeidung von Anbackungen an den Düsen 0,5 Nm<sup>3</sup>/h Mantel- oder Sekundär-Wasserstoff eingespeist. In den Brennerraum werden zusätzlich 12 Nm<sup>3</sup>/h Sekundär-Luft eingespeist.

Aus dem Axialrohr strömt das Aerosol in das Zentralrohr. Das Aerosol ist ein Cersalz-Aerosol, welches durch 20 Ultraschallvernebelung aus einer 5 % wäßrigen Cer(III)-Chlorid-Lösung im Aerosol-Generator in einer Menge von 205 g/h erzeugt wird.

Das Cersalz-Aerosol wird mit Hilfe des Traggases von 0,5 Nm<sup>3</sup>/h Luft durch eine beheizte Leitung geführt, wobei das 25 Aerosol bei Temperaturen um ca. 180 °C in ein Gas und ein Salzkristall-Aerosol übergeht.

Am Brennermund beträgt die Temperatur des Gasgemisches (SiCl<sub>4</sub>-Luft-Wasserstoff, Aerosol) 180 °C.

30 Die Reaktionsgase und die entstandene mit Cer dotierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure werden durch Anlegen eines Unterdrucks durch ein Kühlsystem gesaugt und dabei auf ca.

100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Gasstrom abgetrennt.

Die dotierte, pyrogene Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei 5 erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampf-haltiger Luft die anhaftende Salzsäurereste von der pyrogenen Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der dotierten pyrogenen Kieselsäure beträgt 217 m<sup>2</sup>/g.  
10 Die Herstellparameter sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Weitere analytische Daten der erhaltenen pyrogenen Kieselsäure sind in der Tabelle 2 angegeben.

#### Beispiel 3 (Dotierung mit Kaliumsalzen)

Es werden 4,44 kg/h SiCl<sub>4</sub> bei ca. 130 °C verdampft und in 15 das Zentralrohr des Brenners eingeführt. In das Zentralrohr werden zusätzlich 3 Nm<sup>3</sup>/h Primär-Wasserstoff und 8,7 Nm<sup>3</sup>/h Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der inneren Düse des Brenners und brennt in den Brennerraum und das sich daran anschließende wassergekühlte Flammrohr.  
20 In die die Zentraldüse umgebende Manteldüse werden zur Vermeidung von Anbackungen an den Düsen 0,5 Nm<sup>3</sup>/h Mantel- oder Sekundär- Wasserstoff eingespeist.

Aus dem Axialrohr strömt das Aerosol in das Zentralrohr. Das Aerosol ist ein Kaliumsalz-Aerosol, welches durch 25 Ultraschallvernebelung einer 0,5 % wäßrigen Kaliumchlorid-Lösung in dem Aerosol-Generator in einer Menge von 215 g/h erzeugt wird.

Das Kaliumsalz-Aerosol wird mit Hilfe des Traggases von 0,5 Nm<sup>3</sup>/h Luft durch eine beheizte Leitung geführt, wobei das 30 Aerosol bei Temperaturen um 180 °C in ein Gas und ein Salzkristall-Aerosol übergeht.

Am Brennermund beträgt die Temperatur des Gasgemisches (SiCl<sub>4</sub>-Luft-Wasserstoff, Aerosol) 180 °C.

Die Reaktionsgase und die entstandene mit Kalium dotierte, pyrogen hergestellte Kieselsäure werden durch Anlegen eines 5 Unterdrucks durch ein Kühlssystem gesaugt und dabei der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Filter oder Zyklon wird der Feststoff von dem Gasstrom abgetrennt.

Die dotierte pyrogene Kieselsäure fällt als weißes 10 feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft die anhaftenden Salzsäurereste von der pyrogenen Kieselsäure entfernt.

Die BET-Oberfläche der dotierten pyrogenen Kieselsäure 15 beträgt 199 m<sup>2</sup>/g.

Die Herstellparameter sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Weitere analytische Daten der erhaltenen Kieselsäure sind in der Tabelle 2 angegeben.

**Tabelle 1**  
Experimentelle Bedingungen bei der Herstellung dotierter pyrogener Kieselsäuren.

Nr.	SiCl <sub>4</sub> kg/h	Primär- luft Nm <sup>3</sup> /h	Sek- Luft Nm <sup>3</sup> /h	H <sub>2</sub> Kern Nm <sup>3</sup> /h	H <sub>2</sub> Mantel Nm <sup>3</sup> /h	N <sub>2</sub> Mantel Nm <sup>3</sup> /h	Gas- Temp. C	Gas- lösung	Salz- lösung	Aerosol menge kg/h	Aerosol Luft Aerosol Nm <sup>3</sup> /h	BET m <sup>2</sup> /g
1	4,44	8,0	12	3	0,5	0,3	180	5%CeCl <sub>3</sub>	0,210	0,5	143	
2	4,44	8,7	12	3	0,5	0,3	180	5%CeCl <sub>3</sub>	0,205	0,5	217	
3	4,44	8,7	12	3	0,5	0,3	180	0,5%KCl	0,215	0,5	199	

Erläuterung: Primärluft = Luftmenge im Zentralrohr; Sek-Luft = Sekundärluft; H<sub>2</sub>-Kern = Wasserstoff im Zentralrohr; Gas-Temp. Gastemperatur an der Düse des Zentralrohres; Aerosolmenge = Massenstrom der in Aerosolform überführten Salzlösung; Luft-Aerosol = Traggasmenge (Luft) des Aerosols

**Tabelle 2**  
Analytische Daten der nach Beispiel 1 bis 3 erhaltenen Proben

Nr.	BET (m <sup>2</sup> /g)	Ce Gew. µg/g	K Gew. µg/g	Cl- Gehalt ppm	TV Gew. %	GV Gew. %	C1 ppm	Grindo meter µm	Sedi Vol Vol%	Effekt ivität	pH Sus.	Stampf dichte g/1	Verdickung in Ludopal (mPas)
Dotierung mit Cersalz und Vergleichsbeispiele													
1	143	1860	< 5		0,09	1,33			20	0	690	3,93	26
2	217	2350	< 5	112	0,22	2,23	112	40	50	548	3,67	29	3680
Dotierung mit Kaliumsalz und Vergleichsbeispiele													
3	199		300	55	0,32	1,86	55	60	50	451	4,83	32	2575

Erläuterung: Cergehalt als Ce in µg/g (ppm); Kaliumgehalt als K in µg/g (ppm); TV = Trocknungsverlust (2h bei 5 105 °C, in Anlehnung an DIN/ISO 787/II, ASTM D 280, JIS K 5101/21); GV = Glühverlust (2h bei 1000 °C, in Anlehnung an DIN 55921, ASTM D 1208, JIS K 5101/23, bezogen auf die 2h bei 105 °C getrocknete Substanz); Grindometer = Grindometerwert; Sedi-Vol = Sedimentvolumen; Effektivität = Trübungsmessung: Die Methode der Effektivitätsbestimmung (Trübungsmessung) ist beschrieben in Patentschrift DE 44 00 170; die nach der gleichen Methode hergestellte Suspension wird nach weiteren 5 Minuten Wartezeit zur Sedimentvolumenbestimmung benutzt; Stampfdichte in Anwendung an DIN/ISO 787/IX, JIS K 5101/18 (nicht gesiebt). Verdickung in Polyester-Bezugssystem: Beschrieben in EP-A 10 0 015 315

Herstellung einer mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierten pyrogen hergestellten Kieselsäure mit niedriger BET-Oberfläche (Beispiel 1).

5,25 kg/h  $\text{SiCl}_4$  werden bei ca. 130 °C verdampft und in das 5 Zentralrohr 2 des Brenners 1 bekannter Bauart überführt. In das Zentralrohr 2 werden zusätzlich 3,47 Nm<sup>3</sup>/h (Primär-) Wasserstoff und 3,76 Nm<sup>3</sup>/h Luft sowie 0,95 Nm<sup>3</sup>/h Sauerstoff eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der Düse 3 des Brenners 1 und brennt in den Brennerraum und das daran 10 anschließende wassergekühlte Flammrohr.

In die Ringdüse 4 werden 0,5 Nm<sup>3</sup>/h (Mantel- oder Sekundär-) Wasserstoff und 0,3 Nm<sup>3</sup>/h Stickstoff eingespeist.

In den Brennerraum werden noch zusätzlich 20 Nm<sup>3</sup>/h (Sekundär-) Luft eingespeist.

15 Aus dem Axialrohr 5 strömt der zweite Gasstrom in das Zentralrohr 2.

Der zweite Gasstrom besteht aus dem Aerosol, das durch Ultraschallvernebelung von  $\text{AlCl}_3$ -Lösung in der separaten Vernebelungseinheit 6 erzeugt wird. Der Aerosolgenerator 6

20 vernebelt dabei 460 g/h 2,29-prozentige wässrige Aluminiumchloridlösung. Das Aluminiumchloridaerosol wird mit Hilfe des Traggases von 0,5 Nm<sup>3</sup>/h Luft durch die geheizte Leitung geführt, wobei das wässrige Aerosol bei Temperaturen um ca. 180 °C in ein Gas und ein Salzkristall übergeht.

25 Am Brennermund beträgt die Temperatur des Gasgemisches ( $\text{SiCl}_4$ -Luft-Wasserstoff, Wasser-Aerosol) 180 °C.

Die Reaktionsgase und die mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierte pyrogen hergestellte Kieselsäure werden durch Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt.

30 Dabei wird der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C abgekühlt. In einem Zyklon wird der Feststoff von dem Abgasstrom abgetrennt.

Die mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierte pyrogen hergestellte Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft noch anhaftende Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

5 Die mit BET-Oberfläche der mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierten pyrogenen Kieselsäure beträgt  $55 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Weitere analytische Daten der Kieselsäure werden in Tabelle 10 4 angegeben.

Herstellung einer mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierten pyrogen hergestellten Kieselsäure mit hoher BET-Oberfläche (Beispiel 2).

4,44 kg/h  $\text{SiCl}_4$  werden bei ca.  $130^\circ\text{C}$  verdampft und in das 15 Zentralrohr 2 des Brenners 1 bekannter Bauart überführt. In das Zentralrohr 2 werden zusätzlich  $3,15 \text{ Nm}^3/\text{h}$  (Primär-) Wasserstoff und  $8,2 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Luft eingespeist. Das Gasgemisch strömt aus der Düse 3 des Brenners 1 und brennt in den Brennerraum und das daran anschließende wassergekühlte 20 Flammrohr.

In die Ringdüse 4 werden  $0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$  (Mantel- oder Sekundär-) Wasserstoff und  $0,3 \text{ Nm}^3/\text{h}$  Stickstoff eingespeist.

In den Brennerraum werden noch zusätzlich  $12 \text{ Nm}^3/\text{h}$  (Sekundär-) Luft eingespeist.

25 Aus dem Axialrohr 5 strömt der zweite Gasstrom in das Zentralrohr 2.

Der zweite Gasstrom besteht aus dem Aerosol, das durch Ultraschallvernebelung von  $\text{AlCl}_3$ -Lösung in der separaten Vernebelungseinheit 6 erzeugt wird. Der Aerosolgenerator 6 vernebelt dabei  $450 \text{ g/h}$  2,29-prozentige wäßrige 30 Aluminiumchloridlösung. Das Aluminiumchloridaerosol wird mit

Hilfe des Traggases von 0,5 Nm<sup>3</sup>/h Luft durch die geheizte Leitung geführt, wobei das wäßrige Aerosol bei Temperaturen um ca. 180 °C in ein Gas und ein Salzkristall übergeht.

Am Brennermund beträgt die Temperatur des Gasgemisches  
5 (SiCl<sub>4</sub>-Luft-Wasserstoff, Wasser-Aerosol) 180 °C.

Die Reaktionsgase und die mittels Aerosol mit Aluminiumoxid  
dotierte pyrogen hergestellte Kieselsäure werden durch  
Anlegen eines Unterdruckes durch ein Kühlsystem gesaugt.  
Dabei wird der Partikel-Gasstrom auf ca. 100 bis 160 °C  
10 abgekühlt. In einem Zyklon wird der Feststoff von dem  
Abgasstrom abgetrennt.

Die mittels Aerosol mit Aluminiumoxid dotierte pyrogen  
hergestellte Kieselsäure fällt als weißes feinteiliges  
Pulver an. In einem weiteren Schritt werden bei erhöhter  
15 Temperatur durch Behandlung mit wasserdampfhaltiger Luft  
noch anhaftende Salzsäurereste von der Kieselsäure entfernt.

Die mit BET-Oberfläche der mittels Aerosol mit Aluminiumoxid  
dotierten pyrogenen Kieselsäure beträgt 203 m<sup>2</sup>/g.

Die Herstellbedingungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.  
20 Weitere analytische Daten der Kieselsäure werden in Tabelle  
4 angegeben.

Tabelle 3

Experimentelle Bedingungen bei der Herstellung von mit Aluminiumoxid dotierter pyrogener Kieselsäure

Nr.	SiCl <sub>4</sub> kg/h	Primär- luft Nm <sup>3</sup> /h	O <sub>2</sub> Kern. Nm <sup>3</sup> /h	Sek- Luft Nm <sup>3</sup> /h	H <sub>2</sub> Kern Nm <sup>3</sup> /h	H <sub>2</sub> Mantel Nm <sup>3</sup> /h	N <sub>2</sub> Mantel Nm <sup>3</sup> /h	Gas- Temp. °C	Salz- lösung	Aerosol menge kg/h	Aerosol Luft Aerosol Nm <sup>3</sup> /h	BET m <sup>2</sup> /g
1	5,25	3,76	0,95	20	3,47	0,5	0,3	156	2,29%	0,46	0,5	55
2	4,44	8,2	0	12	3,15	0,5	0,3	180	2,29%	0,45	0,5	203

5 Erläuterung: Primärluft = Luftmenge im Zentralrohr; Sek-Luft = Sekundärluft; H2-Kern = Wasserstoff im Zentralrohr; Gas-Temp. = Gastemperatur an der Düse des Zentralrohrs; Aerosolmenge = Massenstrom der in Aerosolförm überführten Salzlösung; Luft-Aerosol = Traggasmenge (Luft) des Aerosols;

**Tabelle 4**

Analytische Daten der nach Beispiel 1 bis 2 erhaltenen Proben

	BET m <sup>2</sup> /g	pH-Wert 4% Sus.	Stampf- dichte g/l	DBP- Absorption g/100g	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt Gew. %	SiO <sub>2</sub> -Gehalt Gew. %	Chlorid- gehalt ppm
Beispiel Nr. 1	55	4,39	94	81	0,187	99,79	89
Beispiel Nr. 2	203	4,15	24	326	0,27	99,67	
Dazu im Vergleich							
Aerosil OX 50	50	3,8 bis 4,8	130	ca. 160	< 0,08	> 99,8	< 250

Erläuterung: pH 4% Sus. = pH-Wert der vierprozentigen wässrigen Suspension

Das Oxid wird in einem geeigneten Mischgefäß unter intensivem Mischen, gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschließend mit einem oder mehreren oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungs- 5 reagentien (Hydrophobierungsmittel) besprüht, gegebenenfalls 15 bis 30 Minuten nachgemischt und bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 0,5 - 6 h getempert. Die Temperung kann unter Schutzgas erfolgen.

Die angewandten Mengenverhältnisse sind in der Tabelle 5 10 aufgeführt.

Die physikalisch-chemischen Kenndaten der erhaltenen oberflächenmodifizierten Oxide sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

Bei den Versuchen aus Tabelle 5 wurde Oxid gemäß Beispiel 1 15 eingesetzt.

**Tabelle 5**

Bezeichnung	Hydrophob. mittel*	Teile/100 Teile Oxid	H <sub>2</sub> O-Zusatz Teile/100 Teile Oxid	Temperzeit (h)	Temper- Temperatur (°C)
Beispiel 1	Si 108	5	1 **	2	120
Beispiel 2	HMDS	5	1	2	140
Beispiel 3	HMDS	10	2	2	140
Beispiel 4	PDMS	7,5	--	2	400
Beispiel 5	AMEO	7	2	3	130

\* Si 108: Octyltrimethoxysilan

HMDS: Hexamethyldisilazan

20 PDMS: Polydimethylsiloxan, hier Rhodorsil 47 V 100

AMEO:  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan

\*\* Hier wurde anstelle von H<sub>2</sub>O 0,01 n HCl eingesetzt

**Tabelle 6**

Physikalisch-chemische Daten der hergestellten Oxide

Bezeichnung	BET- Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	PH- Wert	Stampfdichte (g/l)	C-Gehalt (%)	Trocknungs- verlust (%)	Glühverlust (%)
Beispiel 1	46	6,4	92	2,0	0,8	2,9
Beispiel 2	51	7,2	104	0,8	0,1	0,9
Beispiel 3	48	6,2	107	0,9	0,2	0,8
Beispiel 4	45	7,2	104	2,0	0,1	2,1
Beispiel 5	49	9,6	94	1,1	0,8	2,0

**Patentansprüche**

1. Oberflächenmodifizierte mittels Aerosol dotierte pyrogen hergestellte Oxide gemäß Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass sie Reihe  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  
5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$  mit einer oder mehreren Verbindungen aus den folgenden Gruppen  
oberflächenmodifiziert wurden:

a) Organosilane des Types  $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$  und  
 $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$

10 R = Alkyl

n = 1 - 20

b) Organosilane des Types  $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$  und  
 $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

15 R = Alkyl

R' = Alkyl

R' = Cycloalkyl

n = 1 - 20

x+y = 3

20 x = 1, 2

y = 1, 2

c) Halogenorganosilane des Types  $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$  und  
 $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$

X = Cl, Br

n = 1 - 20

25 d) Halogenorganosilane des Types  $\text{X}_2(\text{R}')\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$  und  
 $\text{X}_2(\text{R}')\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$

X = Cl, Br

R' = Alkyl

R' = Cycloalkyl

30 n = 1 - 20

e) Halogenorganosilane des Types  $\text{X}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$  und  
 $\text{X}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$

X = Cl, Br

R' = Alkyl

R' = Cycloalkyl

n = 1 - 20

f) Organosilane des Typs  $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$

5 R = Alkyl

m = 0,1 - 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B.  $-C_6H_5$ , substituierte Phenylreste)

$-C_4F_9$ ,  $OCF_2-CHF-CF_3$ ,  $-C_6F_{13}$ ,  $-O-CF_2-CHF_2$

10  $-NH_2$ ,  $-N_3$ ,  $-SCN$ ,  $-CH=CH_2$ ,  $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$

$-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$

$-OOC(CH_3)C=CH_2$

$-OCH_2-CH(O)CH_2$

$-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$

15  $-NH-COO-CH_3$ ,  $-NH-COO-CH_2-CH_3$ ,  $-NH-$

$(CH_2)_3Si(OR)_3$

$-S_x-(CH_2)_3Si(OR)_3$

$-SH$

$-NR'R''R'''$  (R' = Alkyl, Aryl; R'' = H,

20 Alkyl, Aryl; R''' = H, Alkyl, Aryl, Benzyl,

$C_2H_4NR''''$  R''''' mit R''''' = A, Alkyl und

R''''' = H, Alkyl)

g) Organosilane des Typs  $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$

25 R'' = Alkyl  $x+y = 2$

= Cycloalkyl x = 1,2

y = 1,2

m = 0,1 bis 20

R' = Methyl-, Aryl (z.B.  $-C_6H_5$ , substituierte

Phenylreste)

$-C_4F_9$ ,  $-OCF_2-CHF-CF_3$ ,  $-C_6F_{13}$ ,  $-O-CF_2-CHF_2$

30  $-NH_2$ ,  $-N_3$ ,  $-SCN$ ,  $-CH=CH_2$ ,  $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ ,

$-N-(CH_2-CH_2-NH_2)_2$

$-OOC(CH_3)C=CH_2$

$-OCH_2-CH(O)CH_2$

35  $-NH-CO-N-CO-(CH_2)_5$

-NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-  
 (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 -S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 -SH  
 5 -NR'R''R''' (R' = Alkyl, Aryl; R'' = H,  
 Alkyl, Aryl; R''' = H, Alkyl, Aryl, Benzyl,  
 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NR'''' R''''' mit R'''' = A, Alkyl und  
 R''''' = H, Alkyl)

h) Halogenorganosilane des Types X<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

10 X = Cl, Br  
 m = 0,1 - 20  
 R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte  
 Phenylreste)  
 -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>  
 15 -NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>,  
 -NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
 -OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>  
 -OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>  
 20 -NH-CO-N-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>  
 -NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-  
 (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 -S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 -SH

25 i) Halogenorganosilane des Types (R)X<sub>2</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R'

X = Cl, Br  
 R = Alkyl, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-  
 m = 0,1 - 20  
 R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte  
 Phenylreste)  
 -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -OCF<sub>2</sub>-CHF-CF<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>, -O-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>  
 -NH<sub>2</sub>, -N<sub>3</sub>, -SCN, -CH=CH<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>,  
 -N-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  
 -OOC(CH<sub>3</sub>)C = CH<sub>2</sub>  
 30 -OCH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub>

-NH-CO-N-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>  
 -NH-COO-CH<sub>3</sub>, -NH-COO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -NH-  
 (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 -S<sub>x</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>  
 -SH

5 -SH

j) Halogenorganosilane des Types  $(R)_2X\ Si(CH_2)_m-R'$

X = Cl, Br

R = Alkyl

$$m = 0, 1 - 20$$

10 R' = Methyl-, Aryl (z.B. -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, substituierte  
Phenylreste)

Phenylreste)

$-\text{C}_4\text{F}_9$ ,  $-\text{OCF}_2-\text{CHF}-\text{CF}_3$ ,  $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ ,  $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CHF}_2$

$-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}_3$ ,  $-\text{SCN}$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ,

$$-\text{N}-\text{(CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2\text{)}_2$$

15  $-\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C} = \text{CH}_2$

$$-\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$$

$$-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}- (\text{CH}_2)_5$$

$$-\text{NH}-\text{COO}-\text{CH}_3, \quad -\text{NH}-\text{C}$$

$$-\text{S}_x-\text{(CH}_2\text{)}_3\text{Si(OR)}_3$$

-SH

20 -SH

k) Silazane des Types  $R'R_2Si-N-SiR_2R'$

1

H

R = Alkyl

25 R' = Alkyl, Vinyl

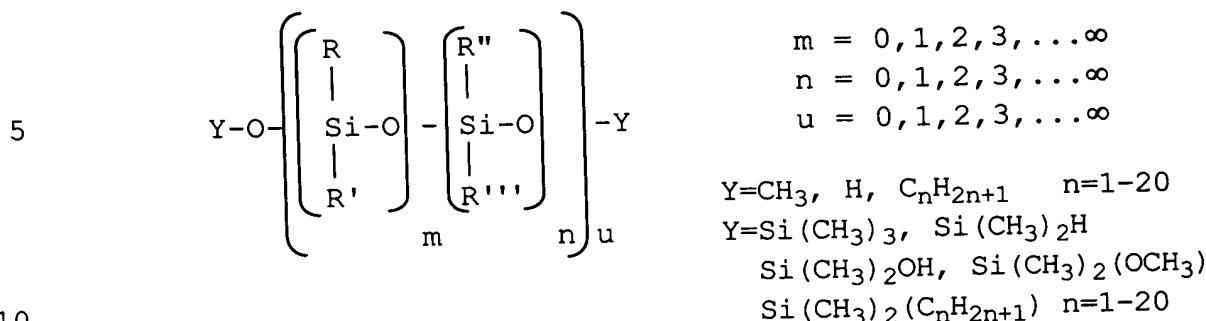
### 1) Cyclische Polysiloxane des Types D 3, D 4, D 5

zum Beispiel Octamethylcyclotetrasiloxan = D 4

30 

35

m) Polysiloxane beziehungsweise Silikonöle des Types



10

R = Alkyl, Aryl,  $(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$ , H  
 R' = Alkyl, Aryl,  $(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$ , H  
 R'' = Alkyl, Aryl,  $(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$ , H  
 R''' = Alkyl, Aryl,  $(\text{CH}_2)_n\text{-NH}_2$ , H

15

2. Verfahren zur Herstellung der oberflächenmodifizierten Oxide gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein mittels Aerosol dotiertes, pyrogen hergestelltes Oxid, in einem geeigneten Mischgefäß unter intensivem Mischen, gegebenenfalls zunächst mit Wasser oder verdünnter Säure und anschließend mit einem Oberflächenmodifizierungsreagens oder einem Gemisch aus mehreren Oberflächenmodifizierungsreagentien besprüht, gegebenenfalls 15 bis 30 Minuten nachmischt und bei einer Temperatur von 100 bis 400 °C über einen Zeitraum von 1 bis 6 h tempert.
3. Verwendung der oberflächenmodifizierten Oxide als Verstärkerfüllstoff.

**Zusammenfassung****Oberflächenmodifizierte, dotierte, pyrogen hergestellte  
Oxide**

Oberflächenmodifizierte, dotierte, pyrogen hergestellte  
5 Oxide, die mit einer oder mehreren Verbindungen aus den  
folgenden Gruppen oberflächenmodifiziert wurden:

- a) Organosilane des Types  $(RO)_3Si(C_nH_{2n+1})$ ,  $(RO)_3Si(C_nH_{2n-1})$
- b)  $R'_x(RO)_ySi(C_nH_{2n+1})$ ,  $(RO)_3Si(C_nH_{2n-1})$
- c)  $X_3Si(C_nH_{2n+1})$ ,  $X_3Si(C_nH_{2n-1})$
- 10 d)  $X_2(R')Si(C_nH_{2n+1})$ ,  $X_2(R')Si(C_nH_{2n-1})$
- e)  $X(R')_2Si(C_nH_{2n+1})$ ,  $X(R')_2Si(C_nH_{2n-1})$
- f)  $(RO)_3Si(CH_2)_m-R'$ ,
- g)  $(R'')_x(RO)_ySi(CH_2)_m-R'$ ,
- h)  $X_3Si(CH_2)_m-R'$ ,
- 15 i)  $(R)X_2Si(CH_2)_m-R'$ ,
- j)  $(R)_2XSi(CH_2)_m-R'$
- k) Silazane des Types  $R'R_2Si-N-SiR_2R'$

|

H

20 1) Cyclische Polysiloxane,  
m) Polysiloxane beziehungsweise Silikonöle.